

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-235291
(43)Date of publication of application : 05.09.1995

(51)Int.Cl. H01M 4/02
H01M 4/58
H01M 10/40

(21)Application number : 06-340916 (71)Applicant : HAIBARU:KK
(22)Date of filing : 26.12.1994 (72)Inventor : NAGAURA TORU

(30)Priority
Priority number : 05355054 Priority date : 27.12.1993 Priority country : JP

(54) SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve the performance of a nonaqueous electrolyte secondary battery.
CONSTITUTION: In a nonaqueous electrolyte secondary battery using a spinel lithium manganese composite oxide as the main active material in a positive electrode, to improve the cycle performance, a solid lithium-ion conductor is contained in a positive electrode as an ion conductor auxiliary agent to the main active material. $LixCo_{1-y}Ni_yO_2$ ($0 < x \leq 1.0$, $0 \leq y \leq 1$) known as a good lithium ion conductor is effective as the ion conductor auxiliary agent, and by mixing 5 molar% or more the lithium ion conductor based on the mole of the positive main active material to the positive electrode, the cycle performance is substantially improved. When a carbonaceous material is used in a negative electrode, the relation of the number of moles of manganese (a), the sum of the number of moles of cobalt and that of nickel (b), and the number of moles of carbon (c) contained in a negative active material layer facing to the positive electrode is set in the range of $0.12 \leq (a+2b)/2c \leq 0.17$ to ensure the safety in overcharge.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-235291

(43)公開日 平成7年(1995)9月5日

(51)Int.Cl.⁶

識別記号 庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 01 M 4/02

B

4/58

10/40

Z

審査請求 未請求 請求項の数4 書面 (全8頁)

(21)出願番号 特願平6-340916

(71)出願人 593015001

有限会社ハイバル

福岡県福岡市南区塚原2丁目42-24

(22)出願日 平成6年(1994)12月26日

(72)発明者 永浦 亨

福岡県福岡市南区塚原2丁目42-24

(31)優先権主張番号 特願平5-355054

(32)優先日 平5(1993)12月27日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(54)【発明の名称】 二次電池

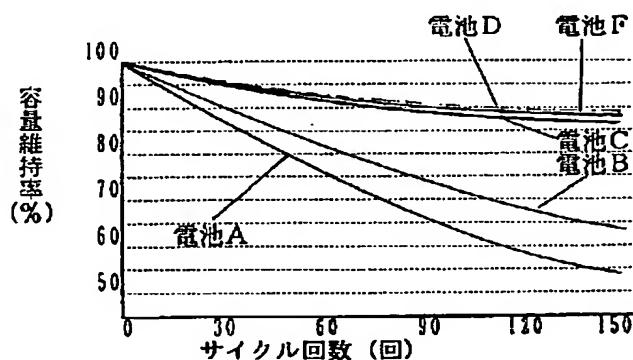
(57)【要約】

【目的】 この発明は、非水電解液二次電池の性能改善に関するものである。

【構成】 正極にスピネル型リチウムマンガン複合酸化物を主活物質として用いる非水電解液二次電池において、サイクル特性を改善するため前記正極中に固体のリチウムイオン伝導体を主活物質へのイオン伝導補助剤として含有せしめる。リチウムイオンの良好なイオン伝導体として知られる $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_2$ (ただし、 $0 < x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$) はイオン伝導補助剤として有効であり、正極中に正極主活物質に対して 5 モル% 以上混合すれば、サイクル特性は大幅に改善される負極に炭素質材料を活物質として使用する場合には、正極活物質層に含有する Mn のモル数 (a) と Co および Ni のモル数の和 (b) および正極と対向する負極活物質層に含有する活物質炭素のモル数 (c) の関係を、

$$0.12 \leq (a + 2b) / 2c \leq 0.17$$

の範囲に設定することにより、過充電での安全性も確保される。



【特許請求の範囲】

【請求項1】正極、負極、セバパータおよび非水電解液を有する電池であって、前記正極にスピネル型リチウムマンガン複合酸化物を主活物質として用いる非水電解液二次電池において、前記正極中には固体のリチウムイオン伝導体を主活物質に混じて含有せしめたことを特長とする非水電解液二次電池。

【請求項2】負極にはリチウムをドープおよび脱ドープ可能な炭素材料を主活物質として用いた請求項1記載の非水電解液二次電池。

【請求項3】負極に一般式 $\text{Li}_{1+x} \text{Ti}_{2-x} \text{O}_4$ (ただし、 $0 \leq x \leq 1/3$) で示されるリチウムチタン酸化物を主活物質として用いた請求項1記載の非水電解液二次電池。

【請求項4】正極中にリチウムイオン伝導体として $\text{Li}_{1-x} \text{Co}_{1-y} \text{Ni}_y \text{O}_2$ (ただし $0 < x < 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$) が正極主活物質に対して 5 モル% 以上 20 モル% 以下で混合されていて、正極活物質層に含有する Mn のモル数 (a) と Co および Ni のモル数の和 (b) および正極と対向する負極活物質層に含有する活物質炭素のモル数 (c) が、

$$0.12 \leq (a + 2b) / 2c \leq 0.17$$

の関係にあることを特徴とする請求項2記載の非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、非水電解液二次電池の性能改善に関するものである。

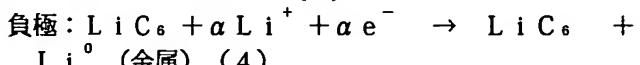
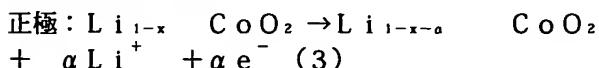
【0002】

【従来の技術】電子機器の小型化、軽量化が進められる中、その電源として高エネルギー密度の二次電池の要望がさらに強まっている。その要望に答えるため、非水電解液二次電池が注目され、その実用化が試みられて来た。特に負極にリチウム金属を使用する、いわゆるリチウム二次電池は最も可能性が大きいと思われたが、金属リチウム負極は充放電の繰り返しによりバウダ化して*



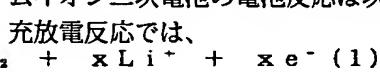
$$(x \approx 0.6)$$

過充電においては、



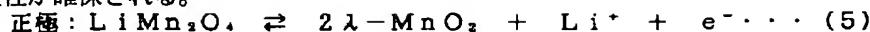
正規の充電では正極活物質中の約 6 割のリチウムが引き抜かれ、負極中カーボンにドーピングされる。そして正極活物質は $\text{Li}_{1-x} \text{CoO}_2$ ($x \approx 0.6$) となっているが、過充電ではさらに残りのリチウムが引き抜かれることになり、過充電において引き抜かれたリチウムは

*著しくその性能が劣化したり、また金属リチウムがデンライトに析出して内部ショートを引起したりするため、実用的なサイクル寿命に問題があり、今だ実用化は難しい。そこで最近ではカーボンへのリチウムイオンの出入りを利用するカーボン電極を負極とする非水電解液二次電池が開発中である。この電池は本発明者等によって、リチウムイオン二次電池と名付けて 1990 年に始めて世の中に紹介されたもので (雑誌 Progress In Batteries & Solar Cells, Vol. 9, 1990, p 209 参照)、現在では電池業界、学会においても次世代の二次電池 “リチウムイオン二次電池” と呼ばれるほどに認識され、その実用化に拍車がかかっている。代表的には正極材料にリチウム含有複合酸化物を用い、負極にはコークスやグラファイト等の炭素質材料が用いられる。実際、正極材料として LiCoO_2 を使用し、負極には特殊な炭素材料 (ある程度の乱層構造を有した擬黒鉛材料) を使用して、210 Wh/1 程のエネルギー密度を持つリチウムイオン二次電池が、既に少量ではあるが携帯電話やビデオカメラの電源として実用されている。しかしこの電池の大きな欠点としては、電池の価格が高くなることである。その一つは過充電保護回路を必要とすることにある。現在実用化されているリチウムイオン二次電池は過充電された場合に発火したりする危険性があるので、電池パック内に IC 化された過充電保護回路を装着して対策している。また高価なコバルトを使用することも電池価格の高くなる大きな要因である。資源的に乏しい理由からコバルトの価格低下は将来においても望めない。安価なリチウムイオン二次電池を考える上で、リチウムマンガン複合酸化物が極めて魅力ある正極材料である。リチウムマンガン複合酸化物 (LiMn_2O_4 等) は安価な材料で、加えて過充電における安全性がきわめて高く、過充電保護回路を必要としない。正極活物質に LiCoO_2 を使用し、負極に炭素質材料を使用したリチウムイオン二次電池の電池反応は次のようになる。正規の充放電反応では、



負極では金属リチウムとして負極表面に析出する。この負極表面に析出した金属リチウムは、極めて活性であるために電解液と激しく反応して熱暴走することがあり、過充電における安全性に不安がある。一方、正極にリチウムマンガン複合酸化物 (LiMn_2O_4 等) を使用した場合には、正規の充放電反応で下記に示す反応 (5) が正極反応である。つまり、正規の充電において正極中のリチウムはほとんど引き抜かれ、過充電ではもはや正極中より負極へ移動するリチウムは存在しない。したがって過充電で負極に金属リチウムが析出することがな

く、過充電での安全性が確保される。



しかし、残念ながら価格面、安全性の面では大きな特長を持ちながら、リチウムマンガン複合酸化物を正極材料とするリチウムイオン二次電池は充放電サイクルに伴う容量の劣化が大きく、特に高温下（35℃以上）での充放電サイクルに伴う容量の劣化が大きいため、まだ実用化されていない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明はスピネル型リチウムマンガン複合酸化物を主たる正極活物質材料とし、過充電での安全性も高く、サイクル特性も良好なりチウムイオン二次電池を提供しようとするものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】正極中に主たる正極活物質であるリチウムマンガン複合酸化物に混じて、固体のリチウムイオン伝導体を含有せしめる。炭素材料を負極活物質とした場合の一つの具体的方法は、5モル%以上50モル%以下で $\text{Li}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ （ただし、 $0 \leq y \leq 1$ ）を混合して正極を作成し、正極活物質層に含有するMnのモル数（a）、CoおよびNiのモル数の和（b）、正極と対向する負極活物質層に含有する活物質炭素のモル数（c）との間で、 $0.12 \leq (a+2b)/2c \leq 0.17$ の関係にあるようにする。

【0005】

【作用】正極活物質として LiCoO_2 で代表される一般式 $\text{Li}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ （ただし、 $0 \leq y \leq 1$ ）で示される複合酸化物を使用したリチウムイオン二次電池は良好な充放電サイクル特性を示す。この場合、正規の充電（充電電圧4.2V）では正極活物質中に存在していたリチウムの約60%が引き抜かれ、充電完了時点でも正極活物質中には40%のリチウムが残存する。従って活物質中の充分な残存リチウムによって活物質のイオン伝導は良好に保たれるので、充放電のサイクルに伴う容量劣化が少ないものと考えられる。しかし前にも述べたとおり、正極活物質中の残存リチウムは過充電においては負極への金属リチウム析出を来たし、過充電での安全性を損なう。

【0006】一方、正極活物質にスピネル型リチウムマンガン複合酸化物（代表的には LiMn_2O_4 ）を使用するリチウムイオン二次電池では、正規の充電反応（充電電圧4.2V）において正極活物質中のリチウムはほとんど引き抜かれてしまう。これが過充電においても安全な理由ではあるが、一方では充放電のサイクルに伴う容量劣化の原因とも考えられる。つまり充電完了時点では正極活物質中には残存リチウムが極めて少なく、リチウムイオンの活物質結晶内の移動でもたらされるべきイオン伝導が損なわれ、反応出来ない活物質がだんだん増えていくことか容量劣化の原因と考えられる。電極活物質の充放電反応が効率よく進行するためには、全ての活

物質への良好な電子伝導とイオン伝導が保たれなければならない。活物質への電子伝導付与は、グラファイトやアセチレンブラックなどの導電助剤の混合によって従来から行われていが、活物質へのイオン伝導付与に関しては前例がない。

【0007】本発明では、正極中にリチウムイオン導電性を有する固体を含有せしめることで、充電完了時点でも、残存リチウムが少なくなつてリチウムイオンの伝導性が損なわれた活物質にリチウムイオン伝導性を援助し、スピネル型リチウムマンガン複合酸化物を正極活物質としたリチウムイオン二次電池のサイクル特性を大幅に改善しようとするものである。 $\text{Li}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ から Li をある程度引き抜いた $\text{Li}_{x}\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_2$ （ただし、 $0 < x < 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ ）は良好なリチウムイオン伝導体であることが知られている。従つて $\text{Li}_{x}\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_2$ （ただし、 $0 < x < 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ ）をイオン伝導補助剤として正極中に含有せしめることで、一つの実施方法として本発明が実施できる。

【0008】具体的な実施においては主活物質であるリチウムマンガン複合酸化物に対して5モル%以上で $\text{Li}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ （ただし、 $0 \leq y \leq 1$ ）を混合して正極を作成すればよい。添加した $\text{Li}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ は活物質としても働き、一部リチウムイオンが引き抜かれ、正極中では $\text{Li}_{x}\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_2$ （ただし、 $0 < x < 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ ）の状態で存在するので、イオン伝導補助剤として有効に働き、主活物質の充放電効率が良好に持続される。しかし $\text{Li}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ の混合は基本的に正極材料費を上げることとなるし、 $\text{Li}_{x}\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_2$ 中の残存リチウムは過充電において負極への金属リチウムの析出を来たし、過充電での安全性を損なう原因ともなるので、本発明では $\text{Li}_{x}\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_2$ は正極主活物質に対して5モル%以上50モル%以下、好ましくは30モル%以下、さらに好ましくは20モル%以下に規制する。さらに負極活物質として炭素質材料を使用して電池を作成する場合は、正極活物質層に含有するMnのモル数

40 (a)、CoおよびNiのモル数の和(b)および正極と対向する負極活物質層に含有する活物質炭素のモル数(c)が

$$0.12 \leq (a+2b)/2c \leq 0.17$$

の関係を満たすことによって、過充電での安全性も確保される。

【0009】上記式において $(a+2b)/2$ は初回充電前の負極と対向する正極活物質層に元来含有していたリチウム量(Z)に等しい。本発明者はリチウムマンガン複合酸化物と $\text{Li}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ の混合比率およびZ/cの値を変化させて電池特性を比較検討した結果

果、電池容量、過充電での安全性、充放電サイクル性能が何れも充分確保される前記範囲を見いだした。

【0010】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明する。

【0011】実施例1

炭素質材料を負極活物質とする電池への本発明の実施例を、図1～4を参照しながら円筒型電池について説明する。図1は本実施例の電池の全体構造を示すものである。本発明を実施するための発電要素である電池素子は次のようにして用意した。2800°Cで熱処理をしたメソカーボンマイクロビーズ($d_{002} = 3.37\text{ \AA}$)の86重量部にアセチレンブラックの4重量部、結合剤としてポリフッ化ビニリデン(P V D F)10重量部を加え、溶剤であるN-メチル-2-ピロリドンと湿式混合して負極合剤ペーストとした。そしてこの負極合剤ペーストを負極集電体となる厚さ0.01mmの銅箔の両面に種々の塗布量で均一に塗布し、乾燥後ローラープレス機で加圧成型して、帯状の負極(1)を種々の活物質含有量を含有させて作成した。

【0012】続いて正極を次のようにして用意した。市販の二酸化マンガン(MnO_2)と炭酸リチウム(Li_2CO_3)を Li と Mn の原子比が1:2の組成比になるように混合し、これを空气中750°Cで20時間焼成して $LiMn_2O_4$ を調整した。次に市販の炭酸リチウム(Li_2CO_3)と炭酸コバルト($CoCO_3$)を Li と Co の原子比が1:1の組成比になるように混合し、空气中850°Cで約5時間焼成して $LiCoO_2$ を調整した。こうして調整した $LiMn_2O_4$ と $LiCoO_2$ は表1に示す種々のモル比で混合し、その混合物87重量部にアセチレンブラック2重量部、グラファイト8重量部を加えてよく混合し、さらに結合剤としてポリフッ化ビニリデン3重量部と溶剤であるN-メチル-2-ピロリドンを加えて湿式混合して、 $LiMn_2O_4$ へ*

*の $LiCoO_2$ の混合比率の異なる正極合剤ペーストを用意した。この正極合剤ペーストは正極集電体となる厚さ0.02mmのアルミニウム箔の両面に種々の塗布量で均一に塗布し、乾燥後ローラープレス機で加圧成型して帯状の正極(2)を種々の活物質量を含有させて作成した。

【0013】こうして作成した負極(1)と正極(2)はその間に多孔質ポリプロピレン製セパレータ(3)を挟んでロール状に巻き上げて、平均外径15.7mmの

10巻回体として電池素子を作成した。次にニッケルメッキを施した鉄製の電池缶(4)の底部に絶縁板(5)を設置し、上記電池素子を収納する。電池素子より取り出した負極リード(6)を上記電池缶の底に溶接し、電池缶の中に1モル/リットルの $LiPF_6$ を溶解したエチレンカーボネイト(EC)とジエチルカーボネート(DEC)の混合溶液を電解液として注入する。その後、電池素子の上部にも絶縁板(5)を設置し、ガスケット

(7)を嵌め、防爆弁(8)を図1に示すように電池内部に設置する。電池素子より取り出した正極リード

20(9)はこの防爆弁に電解液を注入する前に溶接しておく。防爆弁の上には正極外部端子となる閉塞蓋体(10)をドーナツ型PTCスイッチ(11)を挟んで重ね、電池缶の縁をかじめて、図1に示す電池構造で外径16.5mm、高さ6.5mmで電池(A)～(O)の合計15種類の電池を作成した。この15種類の電池はそれぞれ表1に示す設計値となっている。

【0014】作成した電池は、いずれも電池内部の安定化を目的に常温で12時間のエージング期間を経過させた後、充電上限電圧を4.2Vに設定し、常温で8時間の充電を行い、放電は同じく常温で全ての電池について800mAの定电流放電にて終止電圧3.0Vまで行い、それぞれの電池の初期放電容量を求めた。初期放電容量は表2に示す。

表1

試作電池	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O
正極中 $LiCoO_2$ 混合モル%	0	3.0	5.0	100	10	20	50	10	20	50	20	50	20	50	20
Z — c	0.148			0.125			0.112			0.166		0.179		0.19	

ただし表中の Z : 負極と対向する正極活物質層に元来含有していたリチウム量。

c : 正極と対向する負極活物質層に含有する活物質炭素のモル数。

表2

試作電池	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O
初期放電容量 (Ah)	1.09	1.08	1.07	0.82	0.97	0.94	0.85	0.91	0.88	0.79	1.09	1.00	1.13	1.04	1.13

その後各電池は40°Cで充放電サイクル試験を行った。充電電流は400mAで、充電上限電圧は4.2Vに設定して4時間の充電を行い、放電は800mAの定電流放電にて終止電圧3.0Vまで行って充放電を繰り返した。

【0015】サイクル特性は図2に示すように、LiCO₂を100%使用した電池(D)は150サイクル後でも85%以上の高い容量維持率であるのに対し、Li₁CO_{0.9}O₂を全く添加していない電池(A)はサイクルに伴う容量低下が大きく150サイクル程で初期容量の半分近くへ低下してしまう。ところが5%以上のLi₁CO_{0.9}O₂を混合した電池ではLiCO₂を100%使用した電池(D)と同程度までに容量維持率が改善される。しかし3モル%のLi₁CO_{0.9}O₂の混合では不充分で、少なくとも容量維持率の効果的改善には5%以上のLi₁CO_{0.9}O₂の混合が必要であることがわかる。さらに表2の結果をもとに、各電池の初期放電容量と各電池へのLi₁CO_{0.9}O₂の混合比率との関係を見てみると、図3に示すように、Z/cが一定のときLiCO₂の混合比率が増すと容量が減少する。しかもリチウムマンガン複合酸化物(LiMn₂O₄)を正極材料とするリチウムイオン二次電池の大きな特長の一つは安価な材料である点にあるので、高価なLiCO₂の添加は50%以下、好ましくは30%以下、さらに好ましくは20%以下が望ましい。さらに、Z/cが0.112の場合(電池H、I、J)は何れも初期容量が小さくなることから0.12≤Z/cが必要である。

【0016】リチウムマンガン複合酸化物(LiMn₂O₄)を正極材料とするリチウムイオン二次電池のもう一つの大きな特長は過充電における安全性にある。試作した電池は次のようにして過充電での安全性を評価した。まず正規の充電として、充電電流は400mAで、充電上限電圧は4.2Vに設定して4時間の充電を行った。続いて充電上限電圧を10Vに設定し、充電電流を1.6Aに上げて1時間過充電を行って、電池表面の最高到達温度を測定して図4に示した。Z/cが0.17以下の電池ではほぼ120°Cが最高到達温度であるが、Z/c=0.179では160°C以上に上がり、Z/c=0.19の電池は結局電池内部より火を吹きだし300°C以上の温度に達してしまった。先に電池容量の観点から0.12≤Z/cであるとしたが、過充電の安全性の点からはZ/c≤1.7とすべきである。ここで使用するZの値は初回充電前の負極と対向する正極活物質層に元来含有していたリチウム量(Z)であり、正極活物

質中の遷移元素(実施例ではMnおよびCo)量との関係においては

$$Z = (a + 2b) / 2$$

10 (ただし a、b はそれぞれ正極中の Mn および Co の含有モル数) であり、(a + 2b) / 2 はいかなる充放電状態によっても不变であるので、便宜上これをもって過充電の安全性を確保できる最適な設計値として次のように表すことが出来る。

$$0.12 \leq (a + 2b) / 2c \leq 1.7$$

【0017】実施例2

市販の炭酸リチウム(Li₂CO₃)と炭酸コバルト(CoCO₃)および炭酸ニッケル(NiCO₃)を Li と Co と Ni の原子比が 1:0.5:0.5 の組成比

20 になるように混合し、空気中 850°C で約 5 時間焼成してリチウムコバルトニッケル複合酸化物(Li_{0.5}Ni_{0.5}O₂)を調整した。調整した Li_{0.5}Ni_{0.5}O₂ は実施例 1 で調整した LiMn₂O₄ に表 3 に示すモル比で混合し、その混合物を正極活物質として、実施例 1 と全く同様にして電池(P)、(Q)、(R) を作成し、実施例 1 と同様な評価を行い、その結果を表 3 に示した。実施例 2 では実施例 1 の LiCO₂ の代わりに Li_{0.5}Ni_{0.5}O₂ を使用し、電池(P) は実施例 1 で見いだされた適正な設計値で、電池(Q) は Z/c = 0.19 で適正範囲からはずれた設計値となっており、電池(R) は Li_{0.5}Ni_{0.5}O₂ の混合量が不充分な範囲で試作した。

30 【0018】結果は表 3 に示したように電池(P) は容量、過充電での安全性、サイクル特性全てにおいて実施例 1 の結果から予測される満足な結果を示したのに対し、電池(Q) は過充電での安全性が確保されず、電池(R) はサイクル特性におい

表3

試作電池	P	Q	R
正極中 LiCo _{0.5} Ni _{0.5} O ₂ 含有モル%	20	20	3.0
Z — c	0.14	0.19	0.14
初期容量 (mAh)	1000	1162	1057
過充電での安全性 (最高到達温度)	120°C	発火	120°C
100サイクル までの容量維持率 (%)	91	—	75

て容量劣化の大きい結果となり、LiCoO₂の代わりにLiCo_{0.5}Ni_{0.5}O₂を使用しても同様な結果が得られることがわかる。従ってリチウムマンガン複合酸化物を正極活物質とするリチウムイオン二次電池においては、リチウムイオンの良好なイオン伝導体として知られるLi_xCo_{1-y}Ni_yO₂（ただし、0 < x < 1、0 ≤ y ≤ 1）を正極中にイオン伝導補助剤として含有せしめることが、そのサイクル特性の改善に有効であることが明らかである。

【0019】またこのスピネル型リチウムマンガン複合酸化物にイオン伝導を付加するという、サイクル特性改善手法は、イオン伝導補助剤として他のリチウムイオン伝導体を使用することも当然可能である。

【0020】前述の実施例では負極活物質として280°Cで熱処理したメソカーボンマイクロビーズ(d₀₀₂ = 3.37 Å)を使用したが、他の炭素材料（ピッチャーコークス、石油系コークス、天然黒鉛等）を負極活物質とする場合も同様の効果が期待できる。

【0021】さらには、本発明による第一の改善はスピネル型リチウムマンガン複合酸化物を正極活物質とする非水電解液二次電池において、正極活物質にイオン伝導を付加してサイクル特性を改善するものであり、この本発明による第一の改善は炭素材料以外の、例えばリチウム金属やリチウム合金、遷移金属の硫化物(TiS₂、NbS₂、VS₂等)、Li_{1+x}Ti_{2-x}O₄（0 ≤ X ≤ 1/3）、Nb₂O₃等を負極活物質とする場合にも適用できるものである。

【0022】また本実施例では本実施例で使用した負極活物質に最もよく適合する電解液の一つとして1モル/リットルのLiPF₆を溶解したエチレンカーボネイト(EC)とジエチルカーボネイト(DEC)の混合溶液を使用したが、この他従来から知られている各種の非水溶媒に各種のリチウム塩を溶解して構成される非水電解液が、使用する負極活物質との適合性から選択して使用

することが出来る。非水電解液を構成できる非水溶媒としてはプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキソラン、スルホラン、メチルスルホラン等が公知であり、これらの単独又は2種以上が混合して使用される。リチウム塩としてはLiAsF₆、LiPF₆、LiBF₄、LiClO₄、LiCF₃CO₂、LiCF₃SO₃等が使用できる。

10 【0023】実施例3

負極活物質にスピネル系リチウムチタン酸化物を使用した実施例を示す。

負極の作成

スピネル系リチウムチタン酸化物は一般式Li_{1+x}Ti_{2-x}O₄において0 ≤ X ≤ 1/3の範囲で存在する。本実施例ではX = 1/3で実施する。二酸化チタン(TiO₂ : アナターゼ)と水酸化リチウム(LiOH)を5/3モル : 4/3モルの比でよく混合し、混合物をペレット状に加圧成型し、これをヘリウム雰囲気で

20 800°Cで24時間焼成してLi_{4/3}Ti_{5/3}O₄を合成し、粉碎して平均粒径10.5ミクロンの粉末に調整する。調整したリチウムチタン酸化物(Li_{4/3}Ti_{5/3}O₄)の90重量部をカーボンブラックの3重量部、グラファイト4重量部および結合剤としてポリフッ化ビニリデン3重量部とともに溶剤であるN-メチル-2-ピロリドンと湿式混合してスラリー(ペースト状)にする。このスラリーを集電体とする厚さ0.02mmのアルミニウム箔の両面に均一に塗布し、乾燥後ローラープレス機で加圧成型して帯状の負極(1b)を作成する。

30 【0024】正極の作成

実施例2で調整したLiCo_{0.5}Ni_{0.5}O₂を実施例1で調整したLiMn₂O₄に20:80のモル比で混合し、その混合物を正極活物質として、実施例1と全く同様にして正極(2b)を作成する。

【0025】電池の作成

こうして作成した負極(1b)と正極(2b)はその間にセパレータ(3)を挟んでロール状に巻き上げて、平均外径15.7mmの巻回体として電池素子を作成する。なお、セパレータには電解液に対して安定な材質の不織布や多孔質膜が使用できるが、充分な強度を保持し、出来るだけ薄いものが好ましく、多孔質のポリプロピレン製やポリエチレン製のセパレータが市販品として入手可能であり、ここでは実施例1で使用したものと同じ、厚さ0.025mmの多孔質ポリプロピレン製セパレータを使用した。電池素子を電池缶(4)に納め電解液としては1モル/リットルのLiClO₄を溶解したエチレンカーボネイト(EC)とジメチルカーボネイト(DMC)の混合溶液を注入し、後は全く実施例1と同様にして、図1に示す電池構造で外径16.5mm、高

さ65mmの電池(S)を作成した。

【0026】比較例

正極作成において、実施例1で調整した LiMn_2O_4 単独を正極活性物質とした以外は総て実施例3と同じで電池(T)を作成した。

【0027】実施例3および比較例で作成した電池(S)、(T)は、電池内部の安定化を目的に常温で12時間のエージング期間を経過させた後、充電上限電圧を3.2Vに設定し、常温で8時間の充電を行い、放電は同じく常温で800mAの定電流放電にて終止電圧2.0Vまで行ったところ、電池(S)(T)は共に1000mAhの初期放電容量を示した。しかしその後の40°Cにおける充放電サイクル試験では、 LiMn_2O_4 単独を正極活性物質とした電池(T)はサイクルに伴う容量低下が大きく、150サイクル程で初期容量の半分近くへ低下した。これに対し電池(S)は150サイクル後でも85%以上の高い容量維持率であった。また電池(S)は過充電試験においてもその到達最高温度は20°C以下に止まり、安全な結果であった。

【0028】

【発明の効果】以上のように、活性物質であるリチウムマンガン複合酸化物に対して5モル%以上で $\text{LiCo}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_2$ (ただし、 $0 \leq y \leq 1$)を混合して電池を作成すれば、添加した $\text{LiCo}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_2$ は活性物質としても働き、リチウムイオンの一部が引き抜かれ、正極中では $\text{Li}_{x}\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_2$ (ただし、 $0 < x < 1$)の状態で存在する。 $\text{Li}_{x}\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_2$ ($0 < x < 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$)は良好なイオン伝導体であるためイオン伝導補助剤として有効に働き、充放電サイクルに伴う容量劣化の少ないリチウムイオン二次*

*電池となる。しかし $\text{Li}_{x}\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_2$ 中の残存リチウムは過充電において負極への金属リチウムの析出を来たし、過充電での安全性を損なう原因ともなるので、本発明では $\text{Li}_{x}\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_2$ は正極活性物質に対して50モル%以下、好ましくは30モル%以下、さらに好ましくは20モル%以下に規制する。特に負極に炭素材を活性物質として使用する場合は、正極活性物質層に含有するMnのモル数(a)、CoおよびNiのモル数の和(b)および正極と対向する負極活性物質層に含有する活性物質炭素のモル数(c)が
 $0.12 \leq (a + 2b) / 2c \leq 0.17$
の関係を満たすことによって、過充電での安全性が確保される。本発明によれば安価なリチウムマンガン複合酸化物がリチウムイオン二次電池の正極活性物質として使用できるようになり、既存の二次電池にも充分に代わる、高容量、長寿命で且つ安全なリチウムイオン二次電池が安価に提供できるようになり、その工業的価値は大である。

【図面の簡単な説明】

20 【図1】実施例における電池の構造を示した模式的断面図

【図2】試作二次電池のサイクル特性

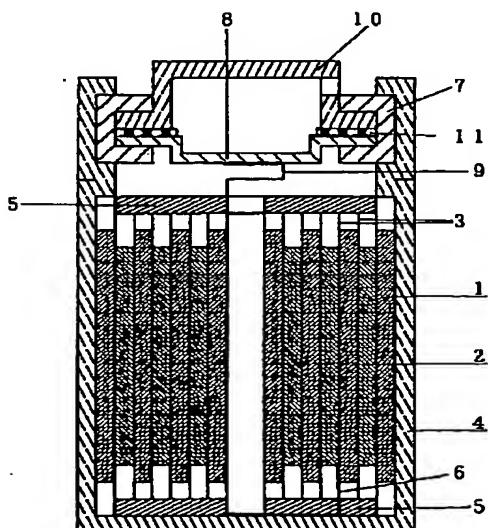
【図3】正極中 LiCoO_2 混合比率と電池容量の関係図

【図4】試作電池の過充電での温度上昇

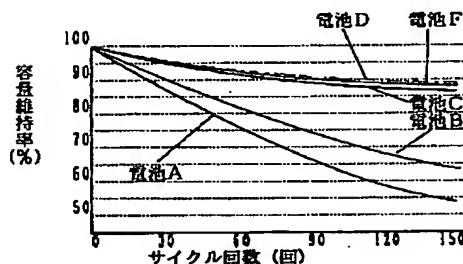
【符号の説明】

1は負極、2は正極、3はセパレータ、4は電池缶、5は絶縁板、6は負極リード、7はガスケット、8は防爆弁、9は正極リード、10は閉塞蓋体である。

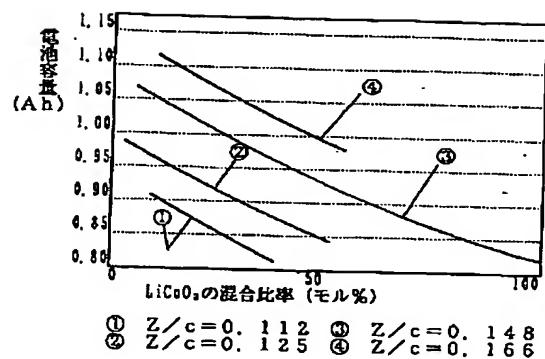
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

